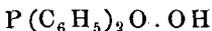


stallisirt daraus in seideglänzenden, weissen Nadeln. Durch den Eintritt des Phenyls an die Stelle von Hydroxyl in die Phosphorsäure erhält die entstehende Verbindung also immer mehr den Charakter einer aromatischen Säure. Die Phenylphosphinsäure $P(C_6H_5)O(OH)_2$ ist schon ganz von der Phosphorsäure in ihrem Aussehen und Krystallisationsvermögen verschieden. Sie löst sich aber noch leicht in Wasser und ihr Silbersalz ist darin unlöslich. Die Diphenylphosphinsäure

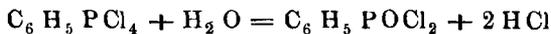


ist dagegen, wie schon angegeben, in Wasser unlöslich und ihr Silbersalz löslich. Ihr Charakter ist also ganz von der Phosphorsäure verschieden und mehr dem der aromatischen Säuren näher gerückt. — Aus der Bildung dieser Diphenylphosphinsäure geht hervor, dass durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phosphenylchlorid Diphenylphosphorchlorür $P(C_6H_5)_2Cl$ entsteht, eine Verbindung, deren Reindarstellung eine neue Reihe von Verbindungen, welche den aus dem Phosphenylchlorid dargestellten entspricht, vorhersehen lässt.

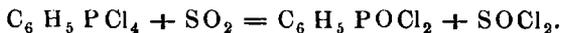
384. A. Michaelis und F. Kammerer: Ueber Phosphenyltetrachlorid und die Phenoläther der Phosphenylsäure.

(Ueber aromatische Phosphorverbindungen, zwölfte Mittheilung; aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe, eingegangen am 22. October; verl. in d. Sitzung von Herrn Liebermann.)

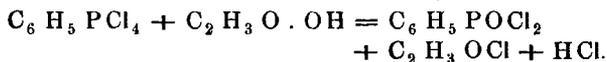
Das Phosphenyltetrachlorid ist schon früher von dem einen von uns seinen allgemeinen Eigenschaften nach beschrieben worden. Wir heben hier hervor, dass sich dasselbe Hydroxylverbindungen gegenüber ganz wie Phosphorpentachlorid verhält. Es giebt z. B. mit Wasser zunächst Phosphenyloxychlorid und Salzsäure:



mit schwefliger Säure Thionylchlorid und Phosphenyloxychlorid:



Da die Wirkung der schwefligen Säure nicht weitergeht und das Thionylchlorid (Sdp. 80°) sich von dem Oxychlorid (Sdp. 258°) glatt durch Destillation trennen lässt, so eignet sich diese Umsetzung vortrefflich zur Darstellung von Phosphenyloxychlorid. Mit Essigsäure setzt sich das Tetrachlorid nach der Gleichung um:



Wir glauben danach, dass sich das Phosphenyltetrachlorid als allgemeines Reagens zur Darstellung von Chloriden, besonders in der organischen Chemie empfehlen

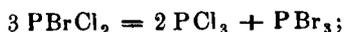
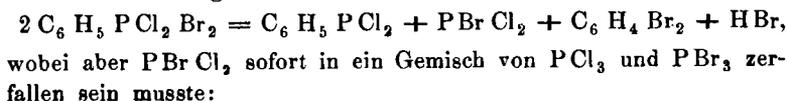
dürfte. Das sich bei der Einwirkung bildende Oxychlorid lässt sich jedenfalls seines hohen Siedepunktes wegen (258°) immer dann von dem entstandenen Chlorid sehr leicht durch fractionirte Destillation trennen, wenn eine Trennung von Phosphoroxychlorid auf diese Weise nur sehr mühsam, wenn nicht unmöglich ist.

Erhitzt man das Phosphenyltetrachlorid für sich, so schmilzt es zunächst und sublimirt dann unter theilweisem Zerfallen in Phosphenylchlorid und Chlor. Wir haben nun das Verhalten des Phosphenyltetrachlorids beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr studirt. Am wahrscheinlichsten war es, dass hierbei das Chlorid in Phosphorchlorür und Monochlorbenzol zerfallen würde, ähulich wie das Arsenomethyltetrachlorid in Chlormethyl und Arsenchlorür zerfällt. Beim Erhitzen auf 100° zeigte sich zunächst keine Veränderung. Beim Erhitzen auf 140° hatte sich das Chlorid dagegen fast vollständig in eine Flüssigkeit verwandelt. Der neben dieser vorhandene schön kry- stallisirte Körper erwies sich als unverändertes Tetrachlorid, das sich in der Wärme in der Flüssigkeit gelöst hatte und beim Erkalten auskry- stallisirt war. Es wurde beim weiteren Erhitzen auf 180° eben- falls in eine Flüssigkeit umgewandelt. Letztere ergab nach wieder- holter fractionirter Destillation bei 78° siedendes Phosphorchlorür und bei 137° siedendes Monochlorbenzol. Ausserdem ergab sich noch sehr wenig einer hoch siedenden Flüssigkeit, die sich wie ein höher ge- chlortes Benzol verhielt. Die Zersetzung lässt sich also durch die Gleichung ausdrücken:

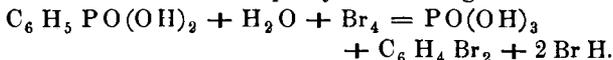


Da das Tetrachlorid, wie aus dem Verhalten beim Erhitzen im offenen Rohr hervorgeht, zunächst in Phosphenylchlorid und Chlor, wenigstens theilweise, zerfällt, so erklärt sich aus dem gleichzeitigen Vorhandensein von freiem Chlor und schon gebildetem Monochlorbenzol leicht die Bildung des beobachteten höher gechlorten Benzols.

Ganz ähnlich wie das Phosphenyltetrachlorid zersetzt sich auch das Phosphenylchlorobromid beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr. Die Zersetzung geht jedoch bedeutend schneller vor sich. Schon nach kurzem Erhitzen auf 150° war die Verbindung in eine Flüssigkeit umgewandelt. Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich bedeutender Druck, und es entwich eine grosse Menge von Bromwasserstoffsäure. Die Untersuchung der Flüssigkeit ergab Phosphorchlorür, Phosphorbromür, Paradibrombenzol und Phosphenylchlorid. Die Zersetzung erfolgte also nach der Gleichung:



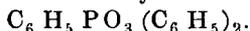
wenigstens ist es uns nicht gelungen, aus der unter 175^o siedenden Fraction ein constant siedendes Produkt, welches Chlor und Brom im Verhältniss von 2:1 enthielt, zu isoliren. Es wird also bei Phosphenylchlorobromid gleichzeitig mit der Abspaltung des Phosphors vom Benzolkern auch ein Wasserstoff im Benzolrest ersetzt, ähnlich wie Benzinger ¹⁾ und der eine von uns dies früher beim Einwirken von Brom und Wasser auf Phosphenylsäure nachgewiesen haben:



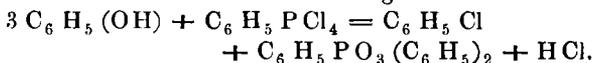
Auch bei Anwendung von 1 Mol. $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{PO}(\text{OH})_2$ auf 1 Mol. Brom trat diese Umsetzung ein.

Phosphenylsäurephenyläther $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{PO}_3 (\text{C}_6 \text{H}_5)_2$.

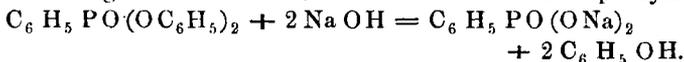
Bekanntlich entsteht bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenol Phosphorsäurephenyläther $\text{PO}(\text{OC}_6 \text{H}_5)_3$. Es schien uns nicht uninteressant, den entsprechenden Aether der Phosphenylsäure darzustellen. Bringt man in einem Kölbchen die berechneten Mengen von Phosphenyltetrachlorid und Phenol zusammen, so entweichen unter lebhaftem Aufschäumen Ströme von Salzsäure, und es entsteht eine klare, dicke Flüssigkeit. Bei der Destillation ging zuerst Monochlorbenzol über, und es stieg das Quecksilber schnell so hoch, dass das Thermometer entfernt werden musste. Ueber 360^o ging dann eine dicke, ölige Flüssigkeit über, welche beim Abkühlen in einer Kältemischung und Reiben mit dem Glasstab zu einer farblosen, krystallinischen Masse erstarrte. Diese, aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt, erwies sich nach der Elementaranalyse als die Verbindung



Die Reaction war also nach der Gleichung verlaufen:



Der Phosphenylsäurephenyläther bildet weisse Nadeln, welche sehr dünn sind, aber eine namhafte Länge erreichen. Er ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, so leicht löslich, dass er hieraus nur schwer krystallisirt erhalten werden kann. Wässriger Alkohol löst in der Kälte wenig, in der Hitze viel, und eignet sich daher am besten zum Umkrystallisiren. Schmelzp. 63.5^o. Wässrige Natronlauge ist auf den Aether fast ohne Wirkung, alkoholische zerlegt ihn beim Erwärmen in Phenol und Phosphenylsäure:



Der Aether lässt sich auch durch Erhitzen von Phosphenyloxychlorid und Phenol erhalten, wobei neben demselben nur Salzsäure entsteht:



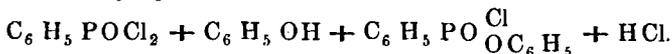
¹⁾ Diese Ber. VIII, 500.

Phenolphosphenylsäure $C_6H_5PO\begin{matrix} OH \\ \diagup \\ OC_6H_5 \end{matrix}$

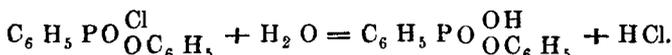
(Phosphenylsäuremonophenyläther).

Erhitzt man ein Molekül Phosphenyloxchlorid mit einem Molekül Phenol, bis keine Salzsäure mehr entweicht, so entsteht das Chlorid

$C_6H_5PO\begin{matrix} Cl \\ \diagup \\ OC_6H_5 \end{matrix}$ gemäss der Gleichung:



Daneben bildet sich immer durch secundäre Reaction auch Phosphenylsäurephenyläther, indem Phenol auf schon gebildetes Oxyphenylchlorid einwirkt. Die nach beendeter Einwirkung durch Destillation erhaltene dicke farblose Flüssigkeit ist ein Gemenge dieser beiden Körper, und es lässt sich daraus das Oxyphenylchlorid durch Destillation nicht isoliren, da sowohl dieses als auch der Aether über 360° sieden. Es wurde daher die Flüssigkeit mit Wasser gekocht, wodurch das Chlorid in die entsprechende Säure übergeht:



Durch Behandeln des Rückstandes mit Ammoniak ging dann das Ammoniaksalz der gebildeten Säure in Lösung, während der neutrale Aether unverändert zurückblieb. Das Filtrat wurde nun mit Salzsäure übersättigt, nach 12stündigem Stehen die ausgeschiedene Säure abfiltrirt und aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt.

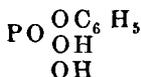
Die so erhaltene Phenolphosphenylsäure $C_6H_5PO\begin{matrix} OH \\ \diagup \\ OC_6H_5 \end{matrix}$ bildet haarfeine, lange Nadeln und ist der vorhergehenden Verbindung sehr ähnlich. Sie ist fast geruchlos und schmilzt bei 57° . In Wasser ist sie etwas, aber schwer, in Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht löslich. Auch in Alkalien löst sie sich leicht auf und wird durch Uebersättigen mit einer starken Säure wieder gefällt. Die Phenolphosphenylsäure ist, wie aus ihrer Formel hervorgeht, einbasisch. Das Ammoniaksalz $C_6H_5PO\begin{matrix} ONH_4 \\ \diagup \\ OC_6H_5 \end{matrix}$ wird leicht durch Verdunsten der ammoniakalischen Lösung über Schwefelsäure erhalten. Es bildet farblose Nadeln und ist wasserfrei. Versetzt man eine concentrirte Lösung desselben mit einer concentrirten Lösung von Silbernitrat, so scheidet sich das Silbersalz $C_6H_5PO\begin{matrix} OAg \\ \diagup \\ OC_6H_5 \end{matrix}$ als weisser, gelatinöser Niederschlag aus. Derselbe löst sich in reinem, heissen Wasser und krystallisirt daraus in seideglänzenden Nadeln. Es ist wasserfrei. Die Phenolphosphenylsäure hat grosse Aehnlichkeit mit der vorhin beschriebenen Diphenylphosphinsäure, von welcher sie sich ihrer Zu-

sammensetzung nach nur durch ein Sauerstoffatom unterscheidet. Ihre Verschiedenheit gibt sich in den beiderseitigen Schmelzpunkten (57° und 174°) zu erkennen.

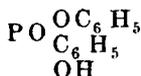
Die in dieser und der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Verbindungen bilden zusammen mit der früher dargestellten Phenolphosphorsäure $1) \text{PO} \begin{matrix} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ (\text{OH})_2 \end{matrix}$ eine natürliche Reihe, welche sich aus der Phosphorsäure durch Vertretung der Hydroxylgruppen oder der Wasserstoffatome ableitet und deren aufeinanderfolgende Glieder sich durch die Differenz von einem Sauerstoffatom unterscheiden:



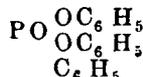
Phosphorsäure.



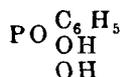
Phenolphosphorsäure.



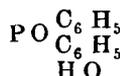
Phenophosphenylnsäure.



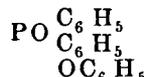
Phosphenylsäurephenyläther.



Phosphenylsäure.



Diphenylphosphinsäure.

Diphenylphosphinsäurephenyläther
(noch nicht dargestellt).

385. A. Michaelis und E. Benzinger: Ueber einige Derivate der Phosphenylsäure.

(Ueber aromatische Phosphorverbindungen, dreizehnte Mittheilung; aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe; eingegangen am 22. October; verles. in d. Sitzung v. Herrn Liebermann.)

Der saure Aethyläther der Phosphenylsäure oder die Aethylphosphenylsäure ist schon früher von Mathias $2)$ und dem einen von uns dargestellt worden. Derselbe wurde durch Einwirkung von Phosphentetrachlorid auf Alkohol erhalten. Es schien uns nicht uninter-

$1)$ Ich bemerke hierbei, dass Hr. Jacobsen im hiesigen Laboratorium damit beschäftigt ist, diese Säure näher zu untersuchen. Derselbe hat zunächst das Chlorid $\text{OPCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)$, welches unzersetzt zwischen 239 und 242° siedet, durch Einwirkung von Phenol auf Phosphoroxychlorid dargestellt und aus diesem die Säure erhalten. Sie lässt sich so sehr bequem und in grosser Menge darstellen.

A. Michaelis.

 $2)$ Diese Ber. VII, 1070.